

Our Ref.:  
KON-1857

**Application For Letters Patent  
Of The United States**

Inventor(s):  
Ken Ohmura, Hiroshi Yamazaki  
Asao Matsushima, Eiichi Yoshida

Title of Invention:

IMAGE FORMING METHOD

Attorneys:  
Muserlian, Lucas and Mercanti  
475 Park Avenue South, New York, N.Y. 10016  
(212) 661-8000

To All Whom It May Concern:  
The following is a specification  
of the aforesaid Invention:

## IMAGE FORMING METHOD

### FIELD OF THE INVENTION

本発明は、像担持体上に形成された静電潜像を現像し、形成されたトナー像を転写材に転写した後、定着を行う画像形成方法に関し、特に、像担持体上に残存した未定着トナーを再使用する画像形成方法に関する。

### DESCRIPTION OF RELATED ART

デジタル画像形成の実施形態として、「必要な時に必要な部数だけ」プリントを行うプリントオンデマンド方式の画像形成方法がある。この方式による画像形成は、従来の印刷で行う版起しをする必要もなく、数百部程度の出版物を発行したり、宛名を変えながらダイレクトメールや案内状作成を行うことが可能なので、軽印刷に替わる有力な画像形成手段として注目されている。

デジタル方式による画像形成では、例えば1200dpi（1インチあたりのド

ット数、1インチは2.54cm)レベルの小さなドット画像を顕像化することに代表される様に、優れた細線再現性や高解像性を発現可能な小径のトナーが必須である。

電子複写機の像担持体の表面に形成されるトナー像は転写紙に完全には転写されず未転写のトナーが残留する。連続して複写作業を行なうためには、この残留トナーを像担持体上より除去して、清掃する必要がある。

トナー像を転写紙上に転写した後に像担持体上等に残留する未転写トナーは、クリーニングブレード等のクリーニング装置で除去されて廃トナータンク等に回収されるのが一般である。ところで、近年になり資源の有効利用や運転コストの低減が求められていることから、クリーニング装置で回収された残留トナーを再利用するために、回収トナーの移送装置で現像装置やトナー補給装置へ戻して新規トナーと混合し、再び画像担持体上のトナー像の形成に再使用する画像形成装置が知られている(例えば特公昭63-3308号)。

前述した粉体スクリーンプンプを用いた回収トナーの移送装置において、クリーニング手段で回収されて搬送される回収トナー中には、紙粉や、転写時に破壊されたトナー、適正サイズよりも大きいトナー凝集塊等の異物が少なからず含まれている。これらの異物をそのまま現像手段等に戻して再利用すると、これらの紙粉やトナー凝集塊によって画像上に白抜けや黒点が生じるなど、異常画像が発生することが多く、画像品質上の問題点を抱えている。画像形成後に回収されたトナー中に含まれる再使用可能なトナーを分別するためのフィルタ手段としての篩部を回収ト

ナーの搬送経路中に設けることによって分級を行う分級装置が従来から提案されている（例えば特開平6－337589号）。

この様に、像担持体上に残存した未転写トナーを再度画像形成に用いることで、画像形成時のトナーの無駄を省き、省資源化及びコストの削減を図ることは重要である。

しかしながら、上述したような回収トナー中の紙粉等の分離方法では、クリーニング手段で回収された未転写トナー中の紙粉や、適正サイズよりも大きいトナー凝集塊等の異物（不純物）を十分に取り除くことが困難であった。

また、普通紙等のコピー専用の紙以外では、紙面に紙粉等のゴミが付着している場合が多く、この様な場合、紙面に付着する紙粉等がトナー画像を形成する際に像担持体に付着し、残存した未転写トナー中に混合するという事態が発生する。このような場合、未転写トナーを回収して再使用しても紙粉等がトナー中に混合されることから白抜けや黒点が発生し十分に満足いく画像形成を行うことが困難となる場合がある。

プリントオンデマンド方式の画像形成を実際に行うような場合には、画像形成を行う媒体は普通紙のみでなく、例えばはがき等の厚い紙面上にトナー画像を形成する場合もある。このような厚い紙面にトナー像を形成する場合は、普通紙にトナー像を形成する場合に比べて比較にならない程の大きな圧力がトナー粒子に加わることから、像担持体上に残存した未転写トナー粒子などは、この大きな圧力により粒子自体が破壊され易い。破壊されたトナー粒子は、通常のトナー粒子に比べてト

ナーとしての性能が劣り、像担持体上に残存した未転写トナーを回収して再使用しても十分に満足いく画像形成を行うことは困難である。

また、紙粉、破壊されたトナー等の不純物に加えトナー中に含まれる凝集したトナーや遊離した外添剤等の不純物も画像形成の乱れの原因ともなる。

本発明はかかる課題に鑑みてなされたものである。すなわち、トナー中に含まれる不純物を効率よく取り除いて、様々なタイプの記録媒体に対して十分に満足のできる画像を形成することができる省資源で低コストである画像形成方法を提供することを目的とする。

#### SUMMARY

トナー粒子の円形度の平均値が0.94から0.99であり、かつ、円相当径の平均値が2.6から7.4  $\mu\text{m}$ のトナーで、トナー像を形成するために、

像担持体上に形成された静電潜像を現像する工程、

形成されたトナー像を転写材に転写する工程、

前記像担持体上に残存した未転写トナーを画像形成に再利用するために回収する工程、および

回収された未転写トナーを、トナー中間室を通過させる工程を有する画像形成方法である。

### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

図 1 は、本発明の画像形成方法で用いられる画像形成装置の一例の断面図である。

図 2 は、本発明の画像形成方法で用いられる画像形成装置のトナー搬送装置の一例を示す図である。

図 3 は、本発明の画像形成方法で用いられるトナー搬送装置のトナー中間室の一例を示す図である。

### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明の画像形成方法では、トナーに過大な応力が減少し、リサイクルトナーの外添剤埋没を招くことを少なくすることができ、そして、紙粉やトナー顆粒といった不純物を除去できる。その結果、紙粉やトナー顆粒の飛散による機内汚れを防止できる。また、外添剤埋没防止効果により、トナーの帯電性が変化することなく安定した画像が長期にわたって得られる。特に、水系媒体中に分散させた樹脂粒子を凝集させて得られるトナーには効果的である。

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されることを意図しない。自明な変更や代替は本発明に含まれる。

図 1 に本発明の画像形成方法で用いることができる画像形成装置の一例を示す。

図 1 において、自動原稿搬送装置 20 ではその原稿給紙台上に載置された原稿を 1 枚ずつ読取位置に搬送して読取後の原稿を原稿排紙皿に集積する。

原稿読取部 2 1 は原稿の画像を読み取ってデジタル画像データを生成する。画像形成部 2 2 は電子写真方式により記録紙に画像を形成する。

画像形成部 2 2 において、本発明に係る像担持体であるドラム状の感光体 1 の周囲に帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、分離装置 6 及びクリーニング装置 7 が配置される。クリーニング装置 7 は、感光体 1 上に残存した未定着トナーを回収する。画像形成部 2 2 の下方には、複数の記録紙収納部を備えた給紙部 2 3 が設けられ記録紙を画像形成部 2 2 に給紙する。1 0 は手差し給紙部である。給紙部 2 3 又は手差し給紙部 1 0 から給紙された記録紙はレジストローラ 1 1 により感光体 1 と転写装置 5 の間に供給され、定着装置 8 で定着処理されて排紙皿 1 2 に排紙される。

感光体 1 の時計方向の回転に対応して、帯電装置 2 による帯電、露光装置 3 による像露光及び現像装置 4 による現像で感光体 1 上にトナー像が形成される。形成されたトナー像は転写装置 5 により記録紙に転写される。トナー像が転写された記録紙は定着装置 8 において定着処理された後に排紙皿 1 2 に排紙される。

現像装置 4 はトナーとキャリアを含む二成分現像剤又はキャリアを含まずトナー或いはトナー及び添加剤を含む一成分現像剤で感光体 1 上の静電潜像を現像する。現像装置 4 で現像によりトナーが消費されたら、現像装置 4 中の現像剤のトナー濃度が常に所定値に維持されるように、搬送装置 2 4 によりトナー容器 3 1 から搬送されて補給される。クリーニング装置 7 にて回収された未定着トナーは、トナー搬送装置 2 4 に合流される構造となっている。

トナー送り出し部にはトナー容器 3 1 が装着される。トナー送り出し部はトナー貯留室の一例であるトナーホッパ 3 0 及び漏斗状の混合室 3 5 (トナーとエアの混合室) を有し、現像装置 4 の近傍に配置されたトナー分離部 6 0 と現像装置 4 から離れた位置に設けられたトナー送り出し部とは輸送管 4 0 ないし 4 3 により連結される。この例では、トナーは気流により現像器 4 まで搬送される態様を示したが、特に限定される必要はない。

図 1 のトナー搬送装置 2 4 を図 2 でさらに詳細に説明する。図 2 は、トナー搬送装置の一例を示す図である。

図 2 のトナー搬送装置は、トナー容器 3 1 と、トナー容器 3 1 を保持するトナー容器保持部 3 1 1 を有する。さらにトナー容器 3 1 より吐出されたトナーを蓄えておくトナーバンク部 3 1 2 を有する。トナーバンク部 3 1 2 には、クリーニング装置 7 にて感光体 1 上に残存した未定着トナーを回収したトナーも導入される構造となっている。また、トナーバンク部 3 1 2 から送り出されるトナーを搬送するトナー搬送管体 2 4 1 と、トナー搬送管体 2 4 1 の他端に接続されたトナー中間室 2 4 2 と、トナー中間室 2 4 2 と現像装置 4 との間を接続するトナー搬送チューブ 2 4 3 の途中に配置されたエアポンプモータ 2 4 4 と、現像装置 4 とトナー中間室 2 4 2 との間を接続する気体戻しチューブ 2 4 5 とを有する。

トナーバンク部 3 1 2 内に供給されたトナーは、トナー搬送管体 2 4 1 によりトナー中間室 2 4 2 へ搬送される。トナー搬送管体 2 4 1 は、管内に回転自在な搬送コイル 2 4 1 a を配置した構成を備え、搬送コイル 2 4 1 a を図示しないモータに

より回転させることによってトナーバンク部 3 1 2 内のトナーをトナー中間室 2 4 2 へ送り込む。トナー中間室 2 4 2 とエアポンプモータ 2 4 4 及び現像装置 4 はトナー搬送チューブ 2 4 3 でつながっている。トナー搬送管体 2 4 1 によりトナー中間室 2 4 2 内に導入されたトナーは、気体戻しチューブ 2 4 5 より現像装置 4 から戻されてきた気体と混合され、エアポンプモータ 2 4 4 により吸引されて、現像装置 4 に気体と一緒に搬送される。現像装置 4 には現像装置 4 から気体をトナー中間室 2 4 2 に戻すための気体戻しチューブ 2 4 5 がトナー補給トナー中間室 2 4 2 につながっており、気体はトナー中間室 2 4 2 を介して循環している。

前記トナー中間室は、円筒又は円錐型の部位を有しており、トナー塊や紙粉を回収できるよう、鉛直方向に長手方向をとるよう、垂直に配置されることが好ましい。これによって、気体の旋回流を利用して、紙粉、あるいはトナー顆粒を前記トナー中間室下部へ分離する構成とすることができる。

画像形成装置の画像形成動作中は、現像装置 4 内のトナーが少なくなると、トナー容器 3 1、コイル 2 4 1 a、エアポンプモータ 2 4 4 がそれぞれ作動してトナー補給を行っている。

図 3 に本発明に用いられるトナー中間室 2 4 2 の概略構成を示す。トナー補給トナー中間室 2 4 2 は、例えば直径約 3 0 mm、高さ約 8 0 mm の円筒形状を有している。トナー中間室 2 4 2 の上部にはトナーバンク部 3 1 2 からトナーの供給を受けるトナー供給口 2 4 2 a があり、トナーバンク部 3 1 2 からトナー搬送管体 2 4 1 によってトナーが供給される。トナー中間室 2 4 2 の下部には気体導入口 2 4 2

bがあり、可撓性を有した気体戻しチューブ245を介して現像装置4からの気体が流入してくる。さらに、トナー供給口242aの上部には吐出口242cがあり、ここからトナーと気体の混合流体を現像装置4に向けて吐出する。吐出口242cは可撓性を有したトナー搬送チューブ243を介してエアポンプモータ244、現像装置4につながっている。また、分離した紙粉やトナー顆粒を貯蔵する紙粉ドレイン242dを有しており、ねじ式等で取り外しが可能となっている。

画像形成装置の動作時に図示しない制御部にトナー補給信号が入ると、まず図示しないモータの駆動によってトナー搬送管体241の搬送コイル241aが回転し、トナー供給口242aよりトナー中間室242内にトナーが充填される。これとほぼ同時にエアポンプモータ244が回転し、気体導入口242bからトナー中間室242の中空内部に気体を流入させる。トナーは、トナー中間室242内の気流により中空のトナー中間室内で攪拌され、吐出口242cより気体とともに吸い出されていく。

本発明に使用される画像形成装置を構成するトナー中間室242において紙粉やトナー顆粒を効率よく分離させる手段としては、例えばトナー中間室242にサイクロンを設け、該サイクロンにより旋回流を発生させ、該旋回流を利用してトナー中より紙粉やトナー顆粒といった不純物の除去することが好ましい。本発明におけるトナー中間室で使用可能なサイクロン装置としては、例えば特開平10-34022に開示されるものを用いることができる。これにより、従来に比べてトナー中の紙粉やトナー顆粒といった不純物を効率よく取り除くことができるので、紙粉

等の発生の多いような記録媒体を用いたとしても、白抜けや黒点が発生せずに十分に満足のできる画像を形成することができる。また、未転写トナーを再利用することによって、省資源化による低コスト化も達成している。

また、予めトナーバンク部 3 1 2 からトナー中間室 2 4 2 に溜められたトナーを、エアポンプモータ 2 4 4 からの吸引力を駆動源として、現像装置 4 に気体と共に供給し、気体のみはトナー中間室 2 4 2 を介して循環させるようにしたので、トナー漏れが生じることもなく、コンパクトな構成によってトナー搬送機構、リサイクルトナー搬送機構を実現することができる。

次に本発明に用いられるトナーについて説明する。

#### 《重付加反応または重縮合反応により得られる樹脂》

本発明で用いられるトナーは、重付加または重縮合反応により得られた樹脂であることが好ましい。さらに樹脂粒子を水系媒体中に分散させた分散液を用い、該樹脂粒子を水系媒体中で凝集させる工程を経て得られるトナーであることが好ましい。そのような樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、無定形のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂等が挙げられる。

また、ポリエステル樹脂の中では、無定形のポリエステル樹脂が好ましく用いられる。これらのトナーは粒度分布がそろっているため、紙粉やトナー顆粒といった不純物との分離が容易であり、かつ、摩擦帯電序列がトナーに近く負電荷であるため静電凝集をおこすことなく分離が効率よく行われる。

ここで、無定形ポリエステルの『無定形』とは、X線回折により明瞭な結晶構造

が認められないポリエステル分子が全構成分子の50モル%以上を占めるものと定義する。更に詳しくは、結晶化度が0.1未満である分子が50モル%以上を占めるものを無定形ポリエステルという。

また、本発明では、結晶化度は、密度、融解熱、X線回折、NMR（核磁気共鳴スペクトル）により測定でき、結晶部分の質量比（百分比）で表される。

《ポリエステル樹脂》 ポリエステル樹脂について説明する。

ポリエステル樹脂の合成に用いられる2価のアルコール単量体としては、例えばポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのエーテル化ビスフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

ポリエステル樹脂の合成に用いられる2価のカルボン酸単量体としては、例えば

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

また、本発明では多価アルコール単量体、多価カルボン酸単量体を使用することも可能である。

3価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

3価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

また、ポリエステル高分子末端の極性基を封鎖し、トナー帯電特性の環境安定性を改善する目的において、単官能単量体がポリエステルに導入される場合がある。単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャルブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、およびこれらの低級アルキルエステル等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

《無定形ポリエステル樹脂》 無定形ポリエステル樹脂について説明する。

本発明で使用される無定形のポリエステル樹脂は、ウレタン変性ポリエステルと呼ばれる分子構造中にウレタン結合を有し変性されたものが好ましい。以下、ウレタン変性ポリエステル (i) (ウレタン結合で変性されたポリエステルともいう) について説明する。

(ウレタン変性ポリエステル) ウレタン結合で変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、前述した多価カルボン酸類と多価アルコール類を重縮合

させて得られ、かつ活性水素基を有するポリエステルを、さらにポリイソシアネートと反応させたものなどが挙げられる。

上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。ポリイソシアネートの比率は、イソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、水酸基を有するポリエステルの水酸基

$[\text{OH}]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  として、通常  $5 / 1$  ないし  $1 / 1$ 、好ましくは  $4 / 1$  ないし  $1.2 / 1$ 、さらに好ましくは  $2.5 / 1$  ないし  $1.5 / 1$  である。

$[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  が5を超えると低温定着性が悪化する。

$[\text{NCO}]$  のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレタン含量が低くな

り、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート構成成分の含有量は、通常0.5から40質量%、好ましくは1から30質量%、さらに好ましくは2から20質量%である。

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5から3個、さらに好ましくは、平均1.8から2.5個である。

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1ないしB5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1ないしB5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1ないしB

5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B 1およびB 1と少量のB 2の混合物である。

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレタン変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、アミン類（B）中のアミノ基  $[\text{NH}_x]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2$  から  $2/1$ 、好ましくは  $1.5/1$  から  $1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1$  から  $1/1.2$  である。

ウレタン変性ポリエステル（i）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレタン変性ポリエステル（i）の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万から1000万、さらに好ましくは3万から100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレタン変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。

（i）単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000から10000、さらに好ましくは2000から8000である。20000を超

えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

本発明では、ウレタン結合で変性されたポリエステル樹脂とこの様なウレタン結合で変性されたポリエステル(i)を併用して結着樹脂として使用することも可能である。(i i)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(i i)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(i i)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレタン結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(i i)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(i i)は類似の組成が好ましい。(i i)を含有させる場合の(i)と(i i)の質量比は、通常5/95から80/20、好ましくは5/95から30/70、さらに好ましくは5/95から25/75、特に好ましくは7/93から20/80である。(i)の質量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(i i)のピーク分子量は、通常1000から30000、好ましくは1500から10000、さらに好ましくは2000から8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(i i)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10から120、特に好ましくは20から80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の

面で不利になる。(i i)の酸価は通常1から30、好ましくは5から20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

#### 《ポリオール樹脂、エポキシ樹脂》

本発明に用いられるポリオール樹脂、エポキシ樹脂について説明する。

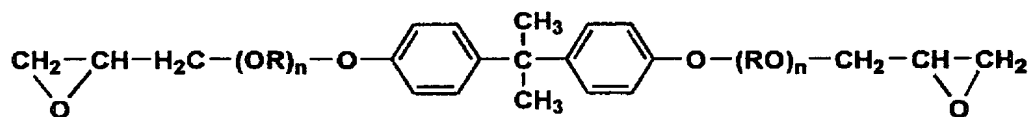
ポリオール樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、本発明に用いられるものとして、以下のものが特に好ましい。特にポリオール樹脂として、エポキシ樹脂と、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルと、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1固有する化合物と、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。さらにまた、エポキシ樹脂は、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。このポリオール樹脂は、良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。

本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。エポキシ樹脂は、安定した定着特性や光沢を得るために数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360から2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000から10000であることが好ましい。さらに、低分子量成分が20から50質量%、高分子量成分が5から40質量%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり、

分子量が360よりさらに低分子の場合は、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。また、高分子量成分が多すぎたり、分子量1000.0よりさらに高分子の場合は、光沢が不足したり、さらには定着性の悪化の可能性がある。

本発明で用いられる化合物として、即ち、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(VI)で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

一般式(VI)



(ここでRは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

また、n、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $n+m=2$ から6である。) また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10から40質量%含まれていることが好ましい。ここで、量が少ないとカールが増すなどの不具合が生じ、また、

$n + m$ が7以上であったり量が多すぎると、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。即ち、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジオプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジン等が挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カプロン酸等が挙げられる。

本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料組み合わせが可能である。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジチオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は、全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げ

られる。2価フェノールとしては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としてはオルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメット酸が例示される。また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなり、好ましくは、非架橋もしくは弱い架橋（THF不溶分5%以下）とすることが好ましい。

#### 《水系媒体中に、本発明に係る樹脂粒子が分散された分散液の調製方法》

本発明に係る樹脂粒子が水系媒体中に分散された分散液を調製する方法は、特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

（1）ポリエステル樹脂やポリオール樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合は、以下の方法が挙げられる。

（a）前駆体（モノマー、オリゴマー等）またはその溶剤溶液（液体であることが好ましい。加熱により液状化しても良い）中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

（2）ビニル系樹脂の場合、モノマーを出発原料として、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により樹脂粒子を生成し、得られた樹脂粒子の水性分散液を直接製造する方法

(3) 予め重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い）により作製した樹脂を以下の方法で水系媒体中に分散させる方法。

(a) 上記作製した樹脂を、機械回転式またはジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分球することにより樹脂粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

(b) 上記作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

(c) 上記作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、または予め溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却して樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

(d) 上記作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去する方法

(e) 上記作製した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法 上記の方法で併用される乳化剤または分散剤としては、公知の界面活性剤（S）、水溶性ポリマー（T）等を用いることができる。また、乳化または分散の助剤として溶剤（U）、可塑剤（V）等を併用することができる。具体例としては、特開2002-284881号公報の段落0036から0062に開示されたものが挙げられる。

《着色剤》 本発明に用いられる着色剤について説明する。

本発明に用いられるトナーに使用される着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用可能で、具体的には、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピ

ーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（R S、B C）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。含有量は、樹脂（結着樹脂）100質量部に対し1から20質量部が好ましい。

#### 《離型剤（ワックスともいう）》

本発明に用いられる離型剤について説明する。

本発明では、現像剤に適度な離型性を付与させるために、トナーの中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40から150℃のものであり、特に50から110℃のものであることが好ましい。

上記範囲内に融点を有することにより、定着温度を低温に設定しても良好な定着性が得られるとともに、良好な耐オフセット性や耐久性が得られることが確認されている。

なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば（10℃/min）で

加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

本発明に用いることができる離型剤（ワックス）としては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスが好ましく用いられる。

本発明に用いられるトナーでは、下記式で表されるエステル系化合物が特に好ましい。

$R_1-(OCO-R_2)_n$  式中、 $n$ は1から4の整数で、好ましくは2から4、更に好ましくは3から4、特に好ましくは4である。 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。 $R_1$ は、炭素数1から40、好ましくは1から20、更に好ましくは2から5がよい。 $R_2$ は、炭素数1から40、好ましくは16から30、更に好ましくは18から26がよい。

また、本発明では、ワックスを後述する界面活性剤や分散剤を用いて水系媒体中で加熱攪拌してなる分散液を用いてトナー粒子の形成を行うものであってもよい。この場合、例えばワックスを乳化して作製されるワックスエマルジョンを作成し、樹脂粒子を凝集させる時に着色剤分散液とともに凝集させて添加することが可能である。

#### 《荷電制御剤》

本発明に用いられる荷電制御剤について説明する。

本発明に用いられるトナーは、必要に応じて荷電制御剤を含有してもよい。荷電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばフッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられ、具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、アゾ系金属錯塩化合物のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEGVP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。この中でも、アゾ系金属錯塩化合物が好ましく、例えば特開2002-351150号公報の段落0009から0012に開示されるものが好ましく用いられる。

本発明において、荷電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して、0.1から2質量部で用いられる。好ましくは、0.2から5質量部がよい。

本発明では、荷電制御剤をトナー粒子表面近傍に添加させることが好ましい。す

なわち、トナー粒子表面近傍に添加することによりトナー粒子に帯電性を効果的に付与するとともに、トナー粒子表面に荷電制御剤を露出させない様に添加してトナーの流動性を確保することが可能である。

具体的な含有方法としては、例えばトナー粒子を構成する樹脂粒子への荷電制御剤の添加量を制御する方法が挙げられる。すなわち、トナー粒子の表面近傍を構成する樹脂粒子に多めに荷電制御剤を添加しておき、荷電制御剤を添加していない樹脂粒子でトナー粒子表面を形成する様に樹脂粒子を凝集させる方法や、荷電制御剤を含有させた樹脂粒子を凝集させた後、凝集粒子表面に荷電制御剤を含有していない樹脂成分でカプセル化する方法が挙げられる。

樹脂粒子内への添加方法としては、結着樹脂とともに混練し、その分散径を調節するのが好ましいが、水系媒体中に乳化したときに、油相の分散相から水相側へ溶出したり、脱離したりする場合は水相側に添加し、凝集工程や乾燥工程時にトナーに組み込んでも構わない。

《外添剤》：

シリカ微粒子、チタン微粒子等 本発明に用いられる外添剤について説明する。

本発明で得られたトナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5 nmから2  $\mu$  mであることが好ましく、特に、5 nmから200 nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20から500 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01から5質量%

であることが好ましく、特に、0.01から2.0質量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

これらのうち、帯電性や転写性、更にクリーニング性を維持しつつ、すべり定着性を補助する観点からは、一次粒子径50nmから200nmのシリカまたはチタン微粒子からなる外添剤が特に好ましい。

ここで、一次粒子径は、TEM（透過型電子顕微鏡）またはFE-SEM（電界放射型走査電子顕微鏡）により測定できる。また、粒子が針状や多面体粒子の場合は、前記粒子の長径をもって一次粒子径とする。

この他、高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような流動化剤は、表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネー

ト系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は、比較的粒度分布が狭く、一次粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ないし $1\mu\text{m}$ のものが好ましい。

#### 《樹脂粒子の凝集方法》

水系媒体中での本発明に係る樹脂粒子の凝集方法について説明する。

(製造方法) 有機溶剤中に、本発明に係る樹脂若しくはその他のトナー材料を通常のインペラーによる攪拌や、必要に応じて加熱処理を行ったり、ボールミル、サンドミル、ホモジナイザーなどによって溶解、分散し、水系媒体中で乳化、分散する。その際、ホモミキサー（特殊機化社製）、エバラマイルダー（荏原製作所製）、クレアミックス（エムテクニック社製）等の乳化装置が用いられる。

このときの乳化剤の濃度、固形物の有機溶剤に対する濃度や水系媒体と固形物が分散された油性相の量比や乳化分散時の回転数、時間を制御することによって所望の液滴径と粒度分布にすることができる。好ましくは、目的のトナー粒子径の $1/2$ から $1/100$ まで乳化分散するのが良い。固形物と有機溶剤の質量比は $1:10$ から $1:1$ の間で、水系媒体と固形物が分散された油性相の質量比は $10:1$ か

ら 1 : 1 の間で適宜好ましく選択されるが、もちろんこの範囲外でも良い。

固形物にしたトナー成分を溶解分散するための有機溶剤としては、水に対して不溶性あるいは難溶性、部分溶解性で、固形物を構成する樹脂や混練時用いた樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒及び有機酸エステルが好ましい。

トナー成分が分散された油性相を水が含まれる液体に所望の粒径まで乳化、分散するための分散剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキル硫酸エステル等が挙げられる。

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリ

セリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。その際、減圧下で行なうことが加熱温度を下げることができ好ましい。ワックスやその他トナー構成成分が有機溶剤に溶解するのを防止したり、乳化分散体の加熱による異常な

再凝集、会合、合一を防止するためである。この有機溶剤の除去工程は凝集工程の前に行なっても、凝集工程後に行なっても構わない。凝集工程の前に有機溶媒を除去すれば、樹脂粒子分散液が安定し、凝集の制御が容易になり、粒度分布がシャープになるので好ましい。

有機溶媒に溶解したものの別の処理法としては、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合わせて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

凝集方法としては、水中で微粒子が荷電を有して分散している場合は、電解質などを投じて電気二重層を圧縮することにより、粒子同士を凝集させたり、高分子量の水溶性ポリマーを粒子同士に吸着させ凝集させたり、用いている界面活性剤や分散剤と逆荷電の物質を投入することにより、微粒子の表面の電荷を中和させ凝集させたり、吸着している界面活性剤や分散剤の対イオンを変化させたり、水系媒体に他の物質を投入することにより水系媒体への界面活性剤や分散剤の溶解性を変化させて分散安定性を弱めて凝集させる方法などが採用される。

その際、先に述べたワックスのエマルジョンや、極性基を有する樹脂微粒子とともに凝集させ、製造されるトナーに定着時の離型性を持たせたり、摩擦帯電性を強

化したり、ガラス転移点の高い樹脂微粒子を比較的トナーの外側に配置することにより、高温保存時のトナー同士のブロッキングを防止することができる。

用いられる凝集剤は、例えば、電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、りん酸ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム、りん酸水素二ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化ストロンチウム、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化ルビジウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム等に代表される一般的な無機あるいは有機の水溶性塩を用いることができる。これら電解質の濃度は、1価の電解質を用いる場合0.01から2.0mol/l、さらには0.1から1.0mol/l、またさらには0.2から0.8mol/lが好ましい。さらに、多価の電解質を用いる場合、その添加量はより少ない量でよい。界面活性剤であれば先に例示したもの、高分子系の凝集剤であれば、先に挙げた高分子保護コロイドを形成させるもののうち、特に超高分子量体のものが適当である。また、水系媒体に共存させて分散安定性を弱めて凝集させる物質としては、水溶性有機化合物であるエタノール、ブタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン等を使用することができる。

さらに、凝集後に分散液を加熱することにより、微粒子同士を融着させ、生成するトナーの形状を調節することができる。界面張力によって球状化するが、そのときの加熱温度、トナーの粘性、有機溶剤の存在などにより球形から不定形まで任意

に粒子形状を整えることができる。

得られた凝集粒子の分散体は、乾燥雰囲気中に噴霧して、凝集粒子中に残存している非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合わせて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。凝集粒子の分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。乾燥前に固液分離して洗浄水を加え、再分散（リスラリー）する操作を繰り返し行なえば、用いた分散剤、乳化剤をほとんど除去することができる。

得られた乾燥後のトナーの粉体と外添剤とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化し、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、ヘンシェルミキサ（三井鉱山）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）等が挙げられる。

#### 《トナー粒子の円形度》

本発明に用いられるトナーはトナー粒子の円形度の平均値が0.94から0.9

9のトナーでありかつトナー粒子の円相当径の平均値が2.6から7.4  $\mu\text{m}$ である。好ましくはトナー粒子の円形度の平均値が0.95から0.98であり、円相当径の平均値が3.4から6.6  $\mu\text{m}$ にある。このようなトナーを用いることにより回収された未転写トナーを含むトナーを、上部から導入させ下部から気体を吐出させる構造を有するトナー中間室を通過させる際に、より効率よく正常なトナーとトナー中に含まれる紙粉や、破壊されたトナー、凝集したトナー、遊離した外添剤等の不純物との分離を行うことができる。これにより、従来のトナーに比ベトナー中の不純物を効率よく取り除くことができるので、紙粉等の発生の多いような記録媒体を用いたとしても、白抜けや黒点が発生せずに十分に満足のできる画像を形成することができる。また、未定着トナーを再利用することで省資源で低コスト化も達成している。円形度の平均値は、粒径1  $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子2000個以上を測定したとき、下記式より求まる値である。

$$\text{円形度} = (\text{相当円の周囲長}) / (\text{トナー粒子投影像の周囲長})$$

$$= 2\pi \times (\text{粒子の投影面積} / \pi)^{1/2} / (\text{トナー粒子投影像の周囲長})$$

ここで、相当円とは、トナー粒子投影像と同じ面積を有する円のことであり、円相当径とは、該相当円の直径のことである。

なお、上記円形度の測定方法としては、FPIA-2000（シスメック社製）により測定することができる。この時、円相当径は下式で定義される。

$$\text{円相当径} = 2 \times (\text{粒子の投影面積} / \pi)^{1/2}$$

本発明に用いられるトナーは、円相当径に対する円形度の傾きが-0.050か

ら－0.010であることが好ましい。より好ましくは円相当径に対する円形度の傾きが－0.040から－0.020である。このようなトナーを用いることにより回収された未転写トナーを含むトナーを、上部から導入させ下部から気体を吐出させる構造を有するトナー中間室を通過させる際に、より効率よく正常なトナーとトナー中に含まれる紙粉や、破壊されたトナー、凝集したトナー、遊離した外添剤等の不純物との分離を行うことができる。

円相当径の傾きの測定は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000でトナー粒子の円相当径を測定し、それに対応する円形度との関係を、横軸：円相当径（ $\mu\text{m}$ ）－縦軸：円形度として描き、その一次の相関（ $y = \alpha x + b$ ）をみれば、 $\alpha$ が円相当径の傾きとなる。

この時、帯電の均一性、ハーフトーンの均一性を高める観点から $R^2$ （ $R$ の2乗）は0.35から0.95が好ましい。ここにおいて $R$ は下記一般式（1）で表される。

$$\text{一般式（1）} \quad R = A/B$$

式中、 $A$ 、 $B$ は各々下記式を表す。

$$A = n \sum XY - (\sum X \sum Y) \quad B = (n \sum X^2 - (\sum X)^2) \times ((n \sum Y^2) - (\sum Y)^2)$$

$X$ は円相当径（ $\mu\text{m}$ ）、 $Y$ は円形度を表す。

また、円相当径の傾きを有するトナーを造るには、小粒径の球形トナー粒子にやや粒径の大きい異形のトナー粒子を混合しても良い。或いは、後述する樹脂粒子を

会合してトナー粒子を造る方法においては、会合工程で凝集剤を添加した後、攪拌羽根形状を適宜選択し、攪拌強度を制御し、大きめの粒子に剪断力がかかり易い条件として、濾過、乾燥工程に移行する方法でもよい。好ましくは、トナー製造装置と前述のフロー式粒子像分析装置をインライン接続し、円形度の平均値と傾き  $\alpha$  をモニタリングしつつ、適宜条件を調整しながら製造する。

好ましくは凝集を停止させる停止剤を投入した後、例えば塩析剤の再添加や界面活性剤の追加により、トナー粒子をさらに  $0.2$  から  $1.0 \mu\text{m}$  成長させると、本発明の範囲内に入るよう制御することができる。

#### EXAMPLE

以下実施例により本発明をさらに説明する。以下の記載において「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

《トナー 1 から 5 の調整》    〈樹脂溶液 1 の調製〉    冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 166 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で  $230^{\circ}\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $10$  から  $15 \text{ mmHg}$  ( $1.33$  から  $1.99 \text{ Pa}$ ) の減圧で 5 時間反応した後、 $110^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート 17 部を入れて  $110^{\circ}\text{C}$  で 5 時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量 72,000、遊離イソシアネート含量 0.7% の「ウレタン変性ポリエステル (1)」を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド

2 モル付加物 5 7 0 部、テレフタル酸 2 1 7 部を常圧下、2 3 0 °C で 6 時間重縮合し、数平均分子量 2 , 4 0 0 、水酸基価 5 1 、酸価 5 の変性されていない「ポリエステル ( 1 ) 」を得た。「ウレタン変性ポリエステル ( 1 ) 」 2 0 0 部と「ポリエステル ( 1 ) 」 8 0 0 部を酢酸エチル 2 , 0 0 0 部に溶解、混合し、「樹脂溶液 1 」を得た。なお、「樹脂溶液 1 」中の樹脂成分の T g は 6 4 °C であった。

〈トナー粒子 1 の調製〉

「樹脂溶液 1 」	1 0 0 部
カーボンブラック	1 2 部
荷電制御剤「TP-302」(保土ケ谷化学株式会社製)	1 部
カルナウバワックス	1 0 部

上記材料をトルエン 2 0 0 部中でジルコニアビーズの充填されたボールミルを転動させることによって溶解分散し、分散相となる「油相 1 」を調製した。

別途、

イオン交換水	7 0 0 部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 部

を攪拌分散し連続相となる「水相 1 」を調製した。この「水相 1 」中に「ホモミキサー」(特殊機化工業株式会社製)で攪拌しながら「油相 1 」を投入し、攪拌回転数を調整することにより体積平均粒径約 1  $\mu$  m の「油滴 1 」を調製した。その後、5 0 °C で減圧溜去してトルエンを除去し、黒色の「分散液 1 」を得た。

インペラーの備わった攪拌タンクに得られた「分散液 1 」を移し、塩化アルミニ

ウム  $[Al_2(OH)_4Cl_2]_2$  10部をイオン交換水90部に溶解した「水溶液1」を低速で攪拌しながら徐々に滴下することにより、凝集粒子を形成させ、その後液温を70℃に保ち、凝集が合一融解したのを一部サンプリングして走査型電子顕微鏡により確認した。

その後95℃で8時間攪拌し、凝集粒子の円形度が0.963になったところで、40℃まで冷却し、攪拌を停止した。

その後、水洗と濾過を繰り返し、得られたケーキを減圧乾燥して円形度を更に上昇させて黒色の「トナー粒子1」を得た。

〈外添剤の混合〉 得られた「トナー粒子1」100部と針状酸化チタン（長径120nm、n-デシルトリメトキシシラン処理）0.8部、球形単分散シリカ（ゾルゲル法で得られたシリカゾルにHMDS処理を行い、乾燥、粉碎処理を施した、粒子径137nm）1.8部、および疎水性シリカ（気層法で製造し、オクチルメトキシシラン処理した、粒子径14nm）0.3部をヘンシェルミキサーで周速30m/sで15分間混合を行った。その後、45μmの目開きのシーブを用いて粗大粒子を除去して「トナー1」を製造した。なお、この「トナー1」について、外部添加剤の添加によってその形状や粒径は変化しない。

〈トナー2から5の調製〉 特開2000-214629号公報に開示される製造方法に従ってトナーの円形度の平均値、円相当径の平均値、円相当径に対する円形度の傾きを制御した以外はトナー1と同様の製造方法でトナー2から5を作製した。

表 1 に、得られたトナー 1 から 5 のトナーの円形度の平均値、円相当径の平均値、円相当径に対する円形度の傾きを示す。

TABLE 1

トナー	円形度の平均値	円相当径の平均値( $\mu\text{m}$ )	円相当径に対する円形度
1	0.976	5.1	-0.022
2	0.967	5.2	-0.037
3	0.932	5.6	-0.048
4	0.956	7.8	-0.053
5	0.923	7.6	-0.055

#### 《トナー 1 から 5 を用いた画像形成方法の評価》

以上のようにして製造した「トナー 1 から 5」の各々と  $60\mu\text{m}$  のマンガンフェライトにシリコンコートした「キャリア」とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、トナー濃度が 6 質量%の「現像剤 1 から 5」を調製した。

得られた現像剤 1 から 5 について、図 1 に記載される画像形成装置 (A) 又は図 1 に記載される画像形成装置においてトナー中間室 242 を取り除きトナーと不純物との分級を行わない画像形成装置 (B) を用い、現像剤単独使用で濃度 0.4 のハーフトーン画像を転写紙 (坪量  $200\text{g}/\text{m}^2$ ) の両面に形成し下記に記載される評価を行った。

#### 〈転写抜け〉

形成した画像の転写抜けによるホワイトスポットの発生を目視にて評価した。

◎まったく転写抜けない

○ 画像100枚あたり裏面のみ1ないし2個の転写抜けが存在するもの凝視しなければできないため実用上問題ない。

△ 画像50枚あたり1ないし2個の転写抜けが存在するもの凝視しなければできないため実用上問題ない。

× 画像50枚あたり、表裏関係なく、5個以上の明瞭な転写抜けが存在する（不良）

〈紙粉の分級効率〉

画像形成時のトナーをサンプリングし、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いてトナーの樹脂由来のカーボンのピークと填料である炭酸カルシウムに由来するカルシウムのピークの面積比で表し、以下のように評価した。

◎ カルシウムのピークがまったく検知されない。（優良）

○ カルシウムのピークがカーボンの1%未満であった。（良好）

△ カルシウムのピークがカーボンの1ないし5%であった。（実用可能）

× カルシウムのピークがカーボンの5%以上であった。（不良）

〈キャリア汚染〉

電界効果型走査型電子顕微鏡にて、画像形成に用いた画像形成装置のキャリア表面を4万倍で観察した。

◎ ほとんどトナーから離脱した外添剤が付着していない。

○ トナーから離脱した外添剤が1  $\mu\text{m}$ 四方のエリアに2ないし10個存在するが、帯電阻害は発生せず、実用上問題ない。

△ トナーから離脱した外添剤が  $1\ \mu\text{m}$  四方のエリアに 11 個以上存在し、帯電量が初期に比較し 4 ないし  $10\ \mu\text{C/g}$  質量部低下する傾向が出た。

× トナーから離脱した外添剤が  $1\ \mu\text{m}$  四方のエリアに 30 個以上存在し、帯電量が初期に比較し  $10\ \mu\text{C/g}$  質量部以上低下し、トナー飛散、かぶりが発生した。

〈現像剤耐久性〉

画像形成を 250 万枚行い、このときの現像剤の状態を評価した。

◎ 250 万以上まで現像剤交換が必要なかった。

○ 100 ないし 250 万プリントで現像剤交換が必要であった。(良好)

× 100 万プリント未満で現像剤交換が必要であった。(不良)

〈画像流れの発生〉

また、形成した画像を高温高湿 ( $33^{\circ}\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ ) で、2 時間 8 ポイントの文字画像を出して評価した。ごく一部の文字において、紙の繊維に沿ってトナー粒子がにじんだように流れたものが歩かないかを評価した。

◎ まったく画像流れがない。

○ A3 サイズあたり 1 ないし 2 個の画像流れ存在するもの凝視しなければできないため実用上問題ない。

× A3 サイズあたり 3 個以上の明瞭なトナーブリスタが存在する。(不良)

〈すり抜け〉

画像形成を行った画像形成装置のクリーニング装置のすり抜けによるクリーニング不良が発生しクリーニングブレード交換が必要になるまでの枚数で評価した。

- ◎ 100万以上まで現像剤交換がなかった。(優良)
- 50ないし100万プリントで現像剤交換が必要であった。(良好)
- × 50万プリント未満で現像剤交換が必要であった。(不良) これらの評価結果を表2に示す。

TABLE 2

現像剤	画像形成装置	転写抜け	紙粉の分級効率	キャリア汚染	現像剤耐久性	画像流れの発生	すり抜け	備考
1	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
2	A	◎	○	◎	○	◎	○	本発明
3	A	△	△	×	×	×	×	比較例
4	A	△	△	×	×	×	×	比較例
5	A	△	△	×	×	×	×	比較例
1	B	×	×	×	×	×	×	比較例

表 2 より、本発明の画像形成方法は、良好な結果が得られることが分かった。また、なお、本発明の画像形成方法は感光体上に残存した未転写トナーを再利用していることから、省資源化、低コスト化が図られている。

本発明によって、トナー中に含まれる不純物を効率よく取り除いて、様々なタイプの記録媒体に対して十分に満足のできる画像を形成することができる省資源で低コストである画像形成方法を提供することができた。

This application is based upon and claims the benefit of priority from the prior Japanese Patent Application No. 2003-59760, filed March 6, 2003, the entire contents of which are incorporated herein by reference.